

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-185182

(43)Date of publication of application : 15.07.1997

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 08-000209

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.01.1996

(72)Inventor : OKUTO MASAZUMI  
FURUKAWA TOSHIHARU

---

(54) RESIN COMPOSITION FOR TONER, AND TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. for producing a toner for heat roll fixation having a wide fixing temp. range and excellent in anti-offsetting property and blocking resistance and to obtain a toner using the resin compsn.

SOLUTION: This compsn. contains a resin (A) made of a vinyl copolymer contg. at least a low mol.wt. polymer component having the max. value of its mol.wt. distribution in the range of  $3 \times 10^3$ - $5 \times 10^4$  and a high mol.wt. polymer component having the max. value of its mol. wt. distribution in the range of  $3 \times 10^5$ - $5 \times 10^6$  and a resin (B) made of a copolymer of a vinyl monomer having a glycidyl group or a  $\beta$ -methylglycidyl group with other vinyl monomer as principal resin components. The acid value of the high mol.wt. polymer component is  $\geq 10\text{mgKOH/g}$  and is higher than that of the low mol.wt. polymer component.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The maximal value in molecular weight distribution is  $3 \times 10^3$  to  $5 \times 10^4$ . The low-molecular-weight polymer component in the range, The maximal value in molecular weight distribution is  $3 \times 10^5$  to  $5 \times 10^6$ . It is the vinyl system copolymer which contains the amount polymer component of giant molecules in the range at least. The acid number of the above-mentioned amount polymer component of macromolecules is 10 KOHmg/g. Resin with the larger acid number of the amount polymer component of macromolecules which it is above than the acid number of a low-molecular-weight polymer component (A), The resin constituent for toners characterized by containing the resin (B) which consists of a copolymer of the vinyl system monomer and the other vinyl system monomers which have a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group as a main resinous principle.

[Claim 2] The toner characterized by containing the resin constituent for toners according to claim 1 as a principal component.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner using the resin constituent for toners and it which are used for the so-called dry-developing method of the methods which develop an electrostatic-charge image in a detail about the resin for toners and the toner which are used for electrophotography etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In electrophotography etc., the dry-developing method is used abundantly as a method which develops an electrostatic-charge image. By this dry-developing method, the impalpable powder developer of the frictional electrification nature called the toner which made resin distribute coloring agents, such as carbon black, is used.

[0003] Usually, it adheres to the electrostatic latent image on a photo conductor with electric attraction, a toner image is formed, subsequently to a form top this toner image is imprinted, and it is fixed to the toner charged by friction with the heating roller which has \*\*\*\*\* to a toner.

[0004] Many engine performance, such as offset-proof nature (a toner should not adhere to a heating roller), fixable (a toner should adhere to a form firmly), and blocking resistance (a toner particle should not condense), is required of such a toner. Especially, it has a large fixing temperature requirement and the toner excellent in offset-proof nature is required.

[0005] As a thing according to this demand, mixing the resin which contains a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group to the resin which made the polyvalent metal compound react to the styrene acrylic copolymer containing a carboxyl group, making crosslinking reaction cause at the time of heating, and acquiring good blocking resistance, offset-proof nature, and a fixing property is proposed by JP,3-118552,A. According to this, the low-molecular-weight section and glycidyl group content resin carry out crosslinking reaction at the time of heating, the large fixing temperature requirement could be obtained, but there was a case where the case where sufficient offset-proof nature is not obtained, and fixable were worsened.

[0006] Moreover, although making the amount of amount soma of giant molecules contain a carboxylic-acid component was proposed by JP,7-191496,A, and the electrification property became good, it was difficult to obtain a larger fixing temperature requirement and still better offset-proof nature.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention cancels the various faults of the advanced technology mentioned above, and its fixing temperature requirement is wide, and it is to offer the resin constituent for toners for obtaining the toner for heating roller fixing excellent in offset-proof nature and blocking resistance, and the toner using this.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in order to attain the technical problem mentioned above. Invention according to claim 1 The maximal value in molecular weight distribution is  $3 \times 10^3$  to  $5 \times 10^4$ . The low-molecular-weight polymer component in the range, The maximal value in

molecular weight distribution is  $3 \times 10^5$  to  $5 \times 10^6$ . With the vinyl system copolymer included at least, the amount polymer component of giant molecules in the range The acid number of the above-mentioned amount polymer component of macromolecules is 10 KOHmg/g. It is above. And the resin (B) with which the acid number of the amount polymer component of macromolecules consists of a copolymer of the vinyl system monomer and the other vinyl system monomers which have larger resin (A) than the acid number of a low-molecular-weight polymer component, a glycidyl group, or beta-methyl glycidyl group is used as main resinous principles. It is the resin constituent for toners characterized by containing.

[0009] Moreover, invention according to claim 2 is a toner characterized by containing the resin constituent for toners of invention of the claim 1 above-mentioned publication as a principal component.

[0010] Hereafter, this invention is explained to a detail. As a vinyl system copolymer used for resin (A) in this invention, it is desirable to, make a styrene monomer, acrylic ester, a methacrylic ester monomer, etc. into a configuration unit for example.

[0011] As the above-mentioned styrene monomer, for example Styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, alpha methyl styrene, p-ethyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-ter-butyl styrene, p-n-hexyl styrene, p-n-octyl styrene, p-n-nonyl styrene, p-n-DESHIRU styrene, p-n-dodecyl styrene, p-methoxy styrene, p-phenyl styrene, p-chloro styrene, 3, and 4-dichloro styrene etc. is mentioned, and styrene is the most desirable especially.

[0012] As the above-mentioned acrylic ester and a methacrylic ester monomer For example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, Acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, acrylic-acid n-octyl, Acrylic-acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid stearyl, A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, N-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, n-octyl methacrylate, Others [ ester / of acrylic acids, such as methacrylic-acid dodecyl and stearyl methacrylate, or a methacrylic acid / alkyl ], Acrylic-acid 2-KURORU ethyl, acrylic-acid phenyl, alpha-Krol methyl acrylate, Methacrylic-acid phenyl, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate, Methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, glycidyl methacrylate, bis-glycidyl methacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, methacryloxyethyl phosphate, etc. are mentioned and a methyl methacrylate, acrylic-acid n-butyl, n-butyl methacrylate, and 2-ethylhexyl acrylate are used preferably especially.

[0013] As other vinyl system monomers used in this invention, partial saturation dicarboxylic acid, such as the alpha- and beta-alkyl derivative, a fumaric acid, a maleic acid, a citraconic acid, and an itaconic acid, the monoester derivative of those and a diester derivative, succinic-acid mono-acryloyloxyethyl ester, succinic-acid mono-methacryloyloxy-ethyl ester, acrylonitrile, a methacrylonitrile, acrylamide, etc. are mentioned to acrylic-acid lists, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, alpha-ethyl acrylic acid, and a crotonic acid, for example.

[0014] For the vinyl system copolymer used in this invention, it sets to the molecular weight distribution measured with gel permeation chromatography (GPC), and the maximal value of the molecular weight distribution of said low-molecular-weight polymer component is  $3 \times 10^3$  to  $5 \times 10^4$ . It is in the range and the maximal value of the molecular weight distribution of said amount polymer component of macromolecules is  $3 \times 10^5$  to  $5 \times 10^6$ . It is required to be in the range.

[0015] When the maximal value of the molecular weight distribution of a low-molecular-weight polymer component is smaller than the above-mentioned range, there is a possibility that the blocking resistance of a toner may get worse, and when larger than the above-mentioned range, fixable may fall.

[0016] Moreover, when the maximal value of the molecular weight distribution of the amount polymer component of macromolecules is smaller than the above-mentioned range, there is a possibility that offset-proof nature may get worse, and when larger than the above-mentioned range, fixable may fall.

[0017] In the above-mentioned vinyl system copolymer containing the above-mentioned low-molecular-weight polymer component and the amount polymer component of giant molecules, among a vinyl system copolymer, when fewer than 10 % of the weight, offset-proof nature may fall [ the content of the amount polymer component of giant molecules ]. Therefore, the content of the amount polymer

component of macromolecules in a vinyl system copolymer is made into 10 % of the weight or more, and is more preferably made into 20 % of the weight or more.

[0018] Furthermore, since it may be unable to acquire fixable [ sufficient ] when the content of the amount polymer component of macromolecules in the above-mentioned vinyl system copolymer is higher than 50 % of the weight, the content of the amount polymer component of macromolecules is preferably made into 50 or less % of the weight.

[0019] Moreover, in order to raise the blocking resistance of a toner, as for the above-mentioned vinyl system copolymer, it is desirable that the glass transition point is a thing 50 degrees C or more.

[0020] The acid number of the amount polymer component of macromolecules in the resin for toners of this invention is 10 KOHmg/g. It is required to be above. The acid number of the amount polymer component of macromolecules is 10 KOHmg/g. If it is the following, fixable and blocking resistance with it may not be acquired, or sufficient offset-proof nature may not be obtained that crosslinking reaction with the glycidyl group in resin (B) or beta-methyl glycidyl group cannot occur easily. [ the weak cohesive force of the acid component contained in the polymer and ] [ sufficient ]

[0021] Moreover, for a certain reason, it is 150 KOHmg/g, also when the cohesive force by the acid component is too strong, viscosity becomes high or solvent solubility gets worse to the degree of pole, although especially a maximum numeric value is not limited in the acid number. The following is used preferably.

[0022] Moreover, in the vinyl system copolymer used in the resin constituent for toners of this invention, it is necessary to make the acid number of the amount polymer component of macromolecules larger than the acid number of a low-molecular-weight polymer component. The acid number of the amount polymer component of macromolecules is 10 KOHmg/g as the acid number of a low-molecular-weight polymer component is more than the acid number of the amount polymer component of macromolecules. When it is above and the acid number of a low-molecular-weight polymer component becomes larger than it The acid number as a vinyl system copolymer becomes very high, the cohesive force according [ component / a low-molecular-weight polymer component and / of macromolecules / amount polymer ] to an acid component in that blocking resistance falls \*\*\*\* may become strong, and fixable may fall.

[0023] Furthermore, by making high the acid number of the above-mentioned amount polymer component of giant molecules, crosslinking reaction with the glycidyl group in resin (B) or beta-methyl glycidyl group occurs preferentially, and the more excellent offset-proof nature is done so.

[0024] Moreover, especially as the above-mentioned acid component, although not limited, a kind of radicals, such as a carboxylic acid, a sulfonic acid, a sulfinic acid, phosphonic acid, and a boric acid, or two sorts or more are used, among these a carboxylic acid is preferably used from the cohesive force of an acid, and the ease of copolymerization, for example.

[0025] As a synthesis method of the above-mentioned vinyl system copolymer, a suspension polymerization, an emulsion polymerization, solution polymerization, bulk polymerization, etc. can be used, for example. Although a thermofusion blend may be carried out, a low-molecular-weight polymer component and the amount polymer component of giant molecules are the approaches of carrying out the polymerization of the low-molecular-weight polymer component under existence of the amount polymer component of giant molecules preferably [ that desolventization is carried out after a solvent distributes ], and more preferably, in order to distribute homogeneity more.

[0026] Moreover, in this invention, the acid radical in resin (A) and the polyvalent metal compound which reacts may be added if needed. As a metal of this polyvalent metal compound, Cu, Ag, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Zn, Cd, aluminum, Ti, germanium, Sn, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, nickel, etc. are mentioned, and alkaline earth metal and a zinc group metal are desirable, and are Mg and Zn more preferably especially, for example.

[0027] As the above-mentioned polyvalent metal compound, low-grade alkyl metallic compounds, such as fluoride, a chloride, a chlorate, a bromide, an iodide, an oxide, a hydroxide, a sulfide, a sulfite, a sulfate, a selenide, a telluride, a nitride, a nitrate, phosphide, phosphinate, phosphate, a carbonate, orthosilicate, acetate, an oxalate, a methylation object, and an ethylation object, etc. are mentioned, and

they are acetate and an oxide preferably, for example.

[0028] As an approach of making a polyvalent metal compound reacting to the above-mentioned vinyl system copolymer, after carrying out the solution polymerization of the vinyl system copolymer, the polyvalent metal compound distributed in the organic solvent if needed is thrown in in a system, the approach of reacting at suitable temperature is mentioned, and before starting the polymerization reaction of a vinyl system copolymer, a polyvalent metal compound may be distributed in a system with an organic solvent by the case, for example.

[0029] Furthermore, a polyvalent metal compound may be mixed to the vinyl system copolymer obtained by distilling off the back solvent to which the solution polymerization of the vinyl system copolymer was carried out, and melting kneading may be carried out at suitable temperature using a roll mill, a kneader, and an extruder.

[0030] As for the above-mentioned polyvalent metal compound, it is desirable that 0.1-1 mol is used to one mol of vinyl system monomers which have an acid radical, and, generally the reaction temperature has desirable 100-200 degrees C.

[0031] In this invention, metaglycidyl acrylate, acrylic-acid beta-methyl glycidyl, glycidyl methacrylate, methacrylic-acid beta-methyl glycidyl, allyl glycidyl ether, etc. are mentioned, for example as a vinyl system monomer which has the glycidyl group or beta-methyl glycidyl group used for resin (B).

[0032] Moreover, as a vinyl system monomer of others which carry out copolymerization to the vinyl system monomer which has the above-mentioned glycidyl group or beta-methyl glycidyl group, vinyl acetate besides being the styrene monomer and acrylic ester which are used for said resin (A), methacrylic ester, etc., propionic-acid vinyl, a vinyl chloride, ethylene, a propylene, etc. are mentioned, for example. Also in this etc., it is desirable that both a styrene monomer, acrylic ester, or methacrylic ester is used.

[0033] In the above-mentioned resin (B), a suspension polymerization, an emulsion polymerization, solution polymerization, a bulk polymerization, etc. are mentioned, for example as the synthetic approach of the copolymer of the vinyl system monomer and the other vinyl system monomers which have a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group. In this case, it is desirable to copolymerize so that the content of the vinyl system monomer component which has a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group may become at least 5 % of the weight or more. If the content of the vinyl system monomer component which has a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group becomes less than 5 % of the weight, the improvement effect of the offset-proof nature of the toner inadequate [ with resin (A) ] and obtained may not be discovered.

[0034] Moreover, in resin (B), in order to raise the blocking resistance of the toner obtained, it is desirable that the glass transition point is 40 degrees C or more.

[0035] Furthermore, the weight average molecular weight of the above-mentioned resin (A) has the desirable range of 50,000-500,000, and the weight average molecular weight of resin (B) has the desirable range of 10,000-500,000.

[0036] The resin constituent for toners of this invention is obtained by mixing or kneading the above-mentioned resin (A) and resin (B). The range of 1 - 50 weight section has [ the compounding ratio of resin (A) and resin (B) ] desirable resin (B) to the (Resin A) 100 weight section. If there is less resin (B) than 1 weight section, the improvement effect of the offset-proof nature of the toner inadequate [ with resin (A) ] and obtained may not be discovered. On the other hand, when resin (B) increases in number more than 50 weight sections, fixable [ of the toner obtained ] may fall or fixable [ of resin (A) ] and offset-proof nature may fall.

[0037] As an approach of mixing or kneading resin (A) and resin (B) Resin (A) and resin (B) are pulverized. This For example, a ribbon blender, The approach and resin (A) which are mixed with a Henschel mixer etc., and resin (B) A roll mill, After dissolving the approach and resin (A) which carry out melting kneading, cool and are pulverized at the temperature of 100-200 degrees C, and resin (B) in an organic solvent and mixing, using a kneader, an extruder, etc., the approach of distilling off and carrying out pulverization of the solvent etc. is mentioned.

[0038] In this way, the resin constituent for toners of this invention is manufactured. In addition, in the

resin constituent for toners of this invention, within limits which can attain the purpose of this invention, copolymerization of vinyl acetate, a vinyl chloride, the ethylene, etc. may be carried out to said vinyl system copolymer, and the polymer of these monomers may be mixed.

[0039] Furthermore, in the resin constituent for toners of this invention, polyester resin, an epoxy resin, etc. may be mixed and an aliphatic series amide, a bis-aliphatic series amide, metallic soap, paraffin, etc. may be mixed.

[0040] Moreover, within limits which can attain the purpose of this invention, colors, such as Nigrosine and SUPIRON black (the Hodogaya chemistry company make), the pigment of a phthalocyanine system, etc. may be added as an electrification control agent, and carbon black, chrome yellow, the aniline blue, etc. may be added as a coloring agent.

[0041] Furthermore, a hydrophobic silica etc. may be added, in order to add low molecular weight polyethylene, a polypropylene wax, etc. as a \*\*\*\*\* agent or to raise a fluidity.

[0042] As an approach of manufacturing a toner, using the resin constituent for toners of this invention It responds to the pulverizing object of the above-mentioned resin (A) and resin (B) at a coloring agent and other need, such as carbon Gluck. Conventionally a well-known toner additive For example, a ribbon blender, Coloring agents, such as carbon black, are mixed to the approach and resin (A) which are mixed with a Henschel mixer etc., and resin (B), and the method of carrying out melting kneading, cooling and pulverizing this at the temperature of 100-200 degrees C, using a roll mill, a kneader, an extruder, etc., etc. is mentioned.

[0043] It is possible to adjust the reaction degree of resin (A) and resin (B) easily by changing the class of kneading temperature, mixing time, and kneading SUKURYUU etc. in the case of the above-mentioned melting kneading, and toner physical properties can be operated according to the purpose of the toner obtained. In this way, the toner of this invention is manufactured.

[0044]

[Function] Since the resin constituent for toners of this invention contains the resin (A) which is the vinyl system copolymer which contains at least the low-molecular-weight polymer component which has the maximal value in the range of  $3 \times 10^3$  to  $5 \times 10^4$  in molecular weight distribution, and the amount polymer component of giant molecules in the range of  $3 \times 10^5$  to  $5 \times 10^6$ , the toner obtained has good offset-proof nature, fixable, and blocking resistance like the conventional object for toners.

[0045] Moreover, the acid number of the amount polymer component of macromolecules is 10 KOHmg/g. Although it is above and is guessed because the cohesive force by the acid radical became strong, the cohesive force worked under ordinary temperature and condensation has dissociated with heat under an elevated temperature, under ordinary temperature, a glass transition point is high, under an elevated temperature, low softening temperature is formed and blocking resistance and fixable balance will become very good.

[0046] Furthermore, the effect of the cohesive force by the acid radical can be strongly used to the direction of the amount polymer component of macromolecules, and the amount polymer component of macromolecules from which viscosity had originally prevented fixable highly can be made to contribute to fixable by making the acid number of the amount polymer component of macromolecules larger than the acid number of a low-molecular-weight polymer component.

[0047] In addition, the resin constituent for toners of this invention contains the resin (B) which is the copolymer of the vinyl system monomer and the other vinyl system monomers which have a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group as a constituent. Since the glycidyl group of this resin (B) or beta-methyl glycidyl group causes crosslinking reaction at the time of the acid radical of the above-mentioned resin (A), and heating, it can operate the toner physical properties which the adjustment of of the degree of that crosslinking reaction was attained in the manufacture process of a toner, and were doubled with the purpose of the toner obtained. Therefore, compared with said conventional toner, it becomes the toner excellent in OFUSSETTO-proof nature.

[0048] Therefore, like the above, by designing, it excels in blocking resistance and offset-proof nature, and the toner which has a large fixing temperature requirement is obtained.

[0049]



[Example] By giving the un-limiting-example and the example of a comparison of this invention hereafter explains this invention to a detail further. Moreover, only indicating it as the section means the weight section.

[0050] the molecular weight maximal value obtained by carrying out the polymerization of the example of manufacture 1 styrene 65 section of resin (A), the acrylic-acid n-butyl 25 section, and the methacrylic-acid 10 section -- 1 million and the acid number -- 62 KOHmg/g it is -- the copolymer 35 section and the toluene 100 section were supplied in the flask, and it dissolved. Agitating, after nitrogen gas permuted the inside of this flask, and reflux of toluene had broken out, the mixed solution of the styrene 70-section, the methyl-methacrylate 15 section, the acrylic-acid n-butyl 15 section, and the benzoyl peroxide (polymerization initiator) 6 section was dropped over 3 hours, and solution polymerization was performed. Aging was performed after dropping termination for 3 hours, agitating under reflux of toluene.

[0051] Then, raising the temperature in a flask gradually to 180 degrees C, desolventization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. (Resin A)-1 was manufactured by cooling and grinding this resin. The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by gel permeation chromatography (GPC) was 180,000 in 8,000 and 1 million, and the glass transition point was 63.4 degrees C. The Measuring conditions of GPC were 2 and KF-802.5 (all are the products made from Shodex) about amount:100microl of a column temperature:40 degree-C, solvent:tetrahydrofuran, and rate-of-flow:1mm a part for /, sample concentration:0.2%, and a sample, and column:KF-80M. Moreover, the glass transition point was expressed in the point of inflection of the peak by the differential thermobalance (DSC).

[0052] Next, the measuring method of the acid number weighs 2.0g of samples precisely, and dissolves them by methyl-ethyl-ketone 30ml. It was titrated with 1/50-N potassium hydroxide / isopropyl alcohol solution (KOH/IPA solution), having used 1% phenolphthalein solution as the indicator, and the solution was computed in the following formula. In addition, when the acid number of a low-molecular-weight polymer component carried out the polymerization of the low-molecular-weight polymer and measured it separately, it was 0.

[0053] <<acid-number formula>>

the acid number (KOHmg/g) --  $= \{(1/50) \times F \times 56.11 \times (A-B)\} / MF$ : 1/50N potency A: of a KOH/IPA solution -- amount of KOH/IPA solutions B: which titration of a solution took -- amount of KOH/IPA solutions M:sample weight [0054] which titration of a blank test (only methyl ethyl ketone) took The example of manufacture 2 styrene 70 section of resin (A), the methyl-methacrylate 9 section, the 2-ethylhexyl acrylate 20 section, The molecular weight maximal value obtained by carrying out the polymerization of the acrylic-acid 1 section is 30,000, and the acid number is 4 KOHmg/g. The low-molecular-weight polymer 100 section, The molecular weight maximal value obtained by carrying out the polymerization of the styrene 60 section, the methyl-methacrylate 20 section, the 2-ethylhexyl acrylate 17 section, and the acrylic-acid 3 section is 380,000, and the acid number is 14 KOHmg/g. The amount polymer of macromolecules 65 section, and the zinc-oxide 1 section, The toluene 200 section was supplied in the flask and it dissolved. After nitrogen gas permuted the inside of this flask, it heated till the boiling point of toluene.

[0055] Raising [ after reflux of toluene had broken out, agitated for 3 hours, and ] the temperature in a flask gradually to 180 degrees C after that, desolventization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. (Resin A)-2 were manufactured by cooling and grinding this resin. The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by GPC was 240,000 in 30,000 and 380,000, and the glass transition point was 64.5 degrees C.

[0056] the molecular weight maximal value obtained by carrying out the polymerization of the example of manufacture 3 styrene 60 section of resin (A), the acrylic-acid n-butyl 25 section, and the acrylic-acid 15 section -- 2,200,000 and the acid number -- 96 KOHmg/g it is -- the polymer 15 section and the toluene 100 section were supplied in the flask, and it dissolved. After nitrogen gas permuted the inside

of this flask, it heated till the boiling point of toluene. Agitating, after reflux of toluene had broken out, the mixed solution of the styrene 80 section, the acrylic-acid n-butyl 20 section, and the benzoyl peroxide (polymerization initiator) 10 section was dropped over 3 hours, and solution polymerization was performed. It riped after dropping termination for 3 hours, agitating under reflux of toluene.

[0057] Then, raising the temperature in a flask gradually to 180 degrees C, desolventization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. (Resin A)-3 were manufactured by cooling and grinding this resin. The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by GPC was 150,000 in 4,000 and 2,200,000, and the glass transition point was 58.1 degrees C. In addition, when the acid number of a low-molecular-weight polymer component carried out the polymerization of the low-molecular-weight polymer and measured it separately, it was 0.

[0058] Here, the molecular weight distribution and the acid number in the examples 1-3 of manufacture of the above-mentioned resin (A) are shown in Table 1.

[0059]

[Table 1]

樹脂 (A)		分子量分布に於ける極大値		酸価 (KOHmg/g)	
		低分子量 重合体成分	高分子量 重合体成分	低分子量 重合体成分	高分子量 重合体成分
製造 例	1	8 0 0 0	1 0 0 万	0	6 2
	2	3 万	3 8 万	4	1 4
	3	4 0 0 0	2 2 0 万	0	9 6

[0060] Agitating, after it supplied the example of manufacture 1 toluene 100 section of resin (B) in the flask, and nitrogen gas permuted the inside of this flask, and reflux of toluene had broken out, the mixed solution of the styrene 50 section, the acrylic-acid n-butyl 10 section, the glycidyl methacrylate 40 section, and the benzoyl peroxide (polymerization initiator) 2 section was dropped over 3 hours, and solution polymerization was performed. Aging was performed after dropping termination for 3 hours, agitating under reflux of toluene.

[0061] Then, raising the temperature in a flask gradually to 180 degrees C, desolventization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. (Resin B)-1 was manufactured by cooling and grinding this resin. The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by GPC was 25,000 in 19,000, and the glass transition point was 52.4 degrees C.

[0062] the molecular weight maximal value obtained by carrying out the polymerization of the example of manufacture 2 styrene 70 section of resin (B), the methyl-methacrylate 10 section, and the acrylic-acid n-butyl 20 section -- 500,000 it is -- the polymer 10 section and the toluene 100 section were supplied in the flask, and it dissolved. After nitrogen gas permuted the inside of this flask, it heated till the boiling point of toluene. Agitating, after reflux of toluene had broken out, the mixed solution of the styrene 40 section, the metaglycidyl acrylate 60 section, and the benzoyl peroxide (polymerization initiator) 5 section was dropped over 3 hours, and solution polymerization was performed. It riped after dropping termination for 3 hours, agitating under reflux of toluene.

[0063] Then, raising the temperature in a flask gradually to 180 degrees C, desolventization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. (Resin B)-2 were manufactured by cooling and grinding this resin. The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by GPC was 130,000 in 9,000 and 500,000, and the glass transition point was 53.1 degrees C.

[0064] Agitating, after it supplied the example of manufacture 3 toluene 100 section of resin (B) in the flask, and nitrogen gas permuted the inside of this flask, and reflux of toluene had broken out, the mixed solution of the styrene 62 section, the acrylic-acid n-butyl 20 section, the glycidyl methacrylate 8

section, and the benzoyl peroxide (polymerization initiator) 3 section was dropped over 3 hours, and solution polymerization was performed. Aging was performed after dropping termination for 3 hours, agitating under reflux of toluene.

[0065] Then, raising the temperature in a flask gradually to 180 degrees C, desolventization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. This resin was cooled and (Resin B)-2 were manufactured by \*\* to grind. The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by GPC was 14,000 in 10,000, and the glass transition point was 54.4 degrees C.

[0066] The example 1 (resin A)-1;80 section, the (Resin B)-1;20 section, and the carbon black (Mitsubishi Chemical make: MA-100) 4 section were added, roll kneading was carried out for 10 minutes at 170 degrees C, after cooling, coarse grinding was carried out, it pulverized with the jet mill further, and the toner with the mean particle diameter of 13-15 micrometers was produced. After taking this toner 10g into the 100ml sample bottle and leaving it in a 50-degree C thermostat for 16 hours, the existence of the fusion of a particle estimated blocking resistance. Consequently, blocking resistance was good.

[0067] The reconstruction machine of an electrophotography copying machine (U-Bix2500: Konica Corp. make) was equipped with the impalpable powder developer using this toner, and the fixing temperature requirement was measured. The fixing temperature requirement changed the laying temperature of the heating roller for fixing, and showed it with the laying temperature established good [ without generating offset ]. Consequently, fixing good in a large temperature requirement was possible for the fixing temperature requirement at 160-230 degrees C.

[0068] It evaluated by creating a toner and an impalpable powder developer like an example 1 except having used the example 2 (resin A)-2;95 section and the (Resin B)-2;5 section. Consequently, blocking resistance was good and fixing good in a large temperature requirement was possible for the fixing temperature requirement at 160-230 degrees C.

[0069] Except having used the example 3 (resin A)-3;60 section and the (Resin B)-3;40 section, the toner and the impalpable powder developer were created like the example 1, and it evaluated and went. Consequently, blocking resistance was good and fixing good in a large temperature requirement was possible for the fixing temperature requirement at 160-230 degrees C.

[0070] Except having changed example 4 roll kneading conditions in 20 minutes at 180 degrees C, the toner and the impalpable powder developer were created like the example 1, and it evaluated and went. Consequently, blocking resistance was good and fixing good in a large temperature requirement was possible for the fixing temperature requirement at 170-240 degrees C.

[0071] It evaluated by creating a toner and an impalpable powder developer like an example 1 except having used only the example of comparison 1 (resin A)-1;100 section. Consequently, although blocking resistance was good like the example 1, the fixing temperature requirement was as narrow as 160-220 degrees C, and compared with the example 1, elevated-temperature offset nature was weak and was not able to obtain a large fixing temperature requirement.

[0072] It evaluated by creating a toner and an impalpable powder developer like an example 1 except having used only the example of comparison 2 (resin B)-2;100 section. Consequently, although blocking resistance was good like the example 2, the fixing temperature requirement was as narrow as 150-190 degrees C and fixing initiation temperature was low compared with the example 2, elevated-temperature offset nature was weak and was not able to obtain a large fixing temperature requirement.

[0073] Here, the presentation and evaluation result in an example and the example of a comparison are shown in Table 2 and 3, respectively.

[0074]

[Table 2]

		使用樹脂 (A)		使用樹脂 (B)		混練条件
		番 号	用量 (部)	番 号	用量 (部)	
実 施 例	1	(A) - 1	8 0	(B) - 1	2 0	170℃、10分
	2	(A) - 2	9 5	(B) - 2	5	170℃、10分
	3	(A) - 3	6 0	(B) - 3	4 0	170℃、10分
	4	(A) - 1	8 0	(B) - 1	2 0	180℃、20分
比 較 例	1	(A) - 1	1 0 0	—	—	170℃、10分
	2	—	—	(B) - 2	1 0 0	170℃、10分

[0075]

[Table 3]

		定着温度範囲 (°C)	耐ブロッキング性
実 施 例	1	1 6 0 ~ 2 3 0	良 好
	2	1 6 0 ~ 2 3 0	良 好
	3	1 6 0 ~ 2 3 0	良 好
	4	1 7 0 ~ 2 4 0	良 好
比 較 例	1	1 6 0 ~ 2 2 0	良 好
	2	1 5 0 ~ 1 9 0	良 好

[0076]

[Effect of the Invention] As above-mentioned, the resin constituent for toners and toner of this invention consist of a low-molecular-weight polymer component and an amount polymer component of macromolecules, and fixing in a large fixing temperature requirement of them was attained.

[0077] Moreover, it is the acid number of a high molecular-weight object 10 KOHmg/g By considering as the above, it became possible by blocking resistance's and fixable balance's becoming good, and the acid number of the amount polymer component of giant molecules being higher than the acid number of a low-molecular-weight polymer component, and carrying out it further, to make a fixing temperature requirement large further.

[0078] Moreover, it reacted with the acid radical in resin (A), the glycidyl group in resin (B), or beta-methyl glycidyl group, and the high molecular weight region in molecular weight distribution became large, and, thereby, offset-proof nature became good.

[0079] Furthermore, it can consider as the toner physical properties which became as controllable [ reactivity ] as resin (A) and resin (B) by adjustment of the kneading conditions of toner-izing, and were doubled with the purpose.

[0080] Therefore, the resin constituent for toners and toner of this invention may be used suitable for the electrophotography copying machine of a heating roller fixing method to a high speed from a low speed.

[Translation done.]



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$  ~  $5 \times 10^4$  の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$  ~  $5 \times 10^6$  の範囲にある高分子量重合体成分とを少なくとも含むビニル系共重合体であり、上記高分子量重合体成分の酸価が10 KOHmg/g 以上であり、且つ、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きい樹脂(A)と、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分として含有していることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のトナー用樹脂組成物を主成分として含有していることを特徴とするトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真等に使用するトナー用樹脂及びトナーに関するものであり、詳細には、静電荷像を現像する方式の内のいわゆる乾式現像方式に使用するトナー用樹脂組成物及びそれを用いたトナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真等において、静電荷像を現像する方式として乾式現像方式が多用されている。この乾式現像方式では、樹脂にカーボンブラック等の着色剤を分散させたトナーと呼ばれる摩擦帯電性の微粉末現像剤が用いられる。

【0003】通常、摩擦によって帯電したトナーは、電気的引力により感光体上の静電潜像に付着してトナー像が形成され、次いでこのトナー像が用紙上に転写され、トナーに対して離れ性を有する加熱ローラーで定着される。

【0004】この様なトナーには、耐オフセット性(加熱ローラーにトナーが付着しないこと)、定着性(トナーが用紙に強固に付着すること)、耐ブロッキング性(トナー粒子が凝集しないこと)等の諸性能が要求される。特に、広い定着温度範囲を持ち、耐オフセット性に優れたトナーが要求される。

【0005】この要求に応じるものとして、特開平3-118552号公報には、カルボキシル基を含有するスチレン・アクリル系共重合体に多価金属化合物を反応させた樹脂にグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を含有する樹脂を混合し、加熱時に架橋反応を起こさせ良好な耐ブロッキング性、耐オフセット性、定着特性を得ることが提案されている。これによると、加熱時に架橋反応するのは低分子量部とグリシジル基含有樹脂であり広い定着温度範囲を得ることはできるが、十分な耐オフセット性が得られない場合や定着性を悪くする場合があった。

【0006】また、特開平7-191496号公報に

2

は、高分子量体部分にカルボン酸成分を含有させることが提案されているが、帯電特性は良くなるものの、より広い定着温度範囲、更には、良好な耐オフセット性を得ることは困難であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した先行技術の種々の欠点を解消し、定着温度範囲が広く、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れた加熱ローラー定着用トナーを得るためのトナー用樹脂組成物及びこれを用いたトナーを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した課題を達成するためになされたものであり、請求項1記載の発明は、分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$  ~  $5 \times 10^4$  の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$  ~  $5 \times 10^6$  の範囲にある高分子量重合体成分とを少なくとも含むビニル系共重合体で、上記高分子量重合体成分の酸価が10 KOHmg/g 以上であり、かつ高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きい樹脂(A)とグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分として含有していることを特徴とするトナー用樹脂組成物である。

【0009】また、請求項2記載の発明は、上記請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物を主成分として含有していることを特徴とするトナーである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において樹脂(A)に用いられるビニル系共重合体としては、例えば、スチレン系単量体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル単量体、等を構成単位とすることが好ましい。

【0011】上記スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t*-*e*-*r*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン等が挙げられ、中でもスチレンが最も好ましい。

【0012】上記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*

ーオクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステア  
 アリル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエ  
 ステルの他、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸  
 フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸  
 フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタク  
 リル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロ  
 キシエチル、メタクリル酸グリシジル、ビスグリシジル  
 メタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレ  
 ート、メタクリロキシエチルホスフェート等が挙げら  
 れ、中でも、メタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチ  
 ル、メタクリル酸n-ブチル及びアクリル酸2-エチル  
 ヘキシルが好ましく用いられる。

【0013】本発明において用いられるその他のビニル  
 系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル  
 酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸  
 並びにその $\alpha$ -及び $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マ  
 レイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカル  
 ボン酸及びそのモノエステル誘導体及びジエステル誘導  
 体、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、  
 コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、ア  
 クリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド  
 等が挙げられる。

【0014】本発明において用いられるビニル系共重  
 合体はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GP  
 C）で測定された分子量分布において、前記低分子量重  
 合体成分の分子量分布の極大値が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$   
 の範囲にあり、前記高分子量重合体成分の分子量分布  
 の極大値が $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ の範囲にあることが  
 必要である。

【0015】低分子量重合体成分の分子量分布の極大値  
 が、上記範囲より小さいとトナーの耐ブロッキング性が  
 悪化するおそれがあり、また上記範囲よりも大きいと定  
 着性が低下することがある。

【0016】また、高分子量重合体成分の分子量分布の  
 極大値が、上記範囲より小さいと耐オフセット性が悪化  
 するおそれがあり、上記範囲よりも大きいと定着性が低  
 下することがある。

【0017】上記低分子量重合体成分と高分子量重合体  
 成分とを含む上記ビニル系共重合体では、高分子量重  
 合体成分の含有量がビニル系共重合体中10重量%より  
 少ない場合には、耐オフセット性が低下する場合があ  
 る。従って、好ましくは、ビニル系共重合体中の高分子  
 量重合体成分の含有量は10重量%以上とされ、より好  
 ましくは20重量%以上とされる。

【0018】更に、上記ビニル系共重合体中の高分子量  
 重合体成分の含有量が50重量%より高い場合には、十  
 分な定着性を得ることができないことがあるため、好ま  
 しくは、高分子量重合体成分の含有量は50重量%以下  
 とされる。

【0019】また、上記ビニル系共重合体は、トナーの

耐ブロッキング性を高めるためには、そのガラス転移点  
 が50℃以上のものであることが好ましい。

【0020】本発明のトナー用樹脂における高分子量重  
 合体成分の酸価は、10KOHmg/g以上であることが必要  
 である。高分子量重合体成分の酸価が10KOHmg/g未満  
 だと重合体中に含有されている酸成分の凝集力が弱く十  
 分な定着性及び耐ブロッキング性が得られなかったり、  
 樹脂（B）中のグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル  
 基との架橋反応が起こりにくく十分な耐オフセット性が  
 得られない場合がある。

【0021】また、酸価において上限の数値は特に限定  
 されるものではないが、酸成分による凝集力が強過ぎて  
 粘度が高くなったり、溶剤溶解性が極度に悪化する場  
 合もあるため、150KOHmg/g以下が好ましく用いられ  
 る。

【0022】また、本発明のトナー用樹脂組成物におい  
 て用いられるビニル系共重合体においては、高分子量重  
 合体成分の酸価を低分子量重合体成分の酸価よりも大き  
 くする必要がある。低分子量重合体成分の酸価が高分子  
 量重合体成分の酸価以上であると、高分子量重合体成分  
 の酸価が10KOHmg/g以上であり、且つ、低分子量重  
 合体成分の酸価がそれよりも大きくなることにより、ビ  
 ニル系共重合体としての酸価が非常に高くなって耐ブロ  
 キング性が低下したり、低分子量重合体成分及び高分子  
 量重合体成分共に酸成分による凝集力が強くなって、定  
 着性が低下することがある。

【0023】更に、上記高分子量重合体成分の酸価を高  
 くすることにより樹脂（B）中のグリシジル基又は $\beta$ -  
 メチルグリシジル基との架橋反応が優先的に起こり、よ  
 り優れた耐オフセット性を奏する。

【0024】また、上記酸成分としては、特に限定され  
 ないが、例えば、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン  
 酸、ホスホン酸、ホウ酸等の基の一種又は二種以上が用  
 いられ、このうち、酸の凝集力及び共重合の容易さから  
 カルボン酸が好ましく用いられる。

【0025】上記ビニル系共重合体の合成法としては、  
 例えば、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊重合等が利  
 用できる。低分子量重合体成分と高分子量重合体成分  
 は、熱溶融ブレンドされてもかまわないが、より均一に  
 分散させるためには、溶剤に分散された上で脱溶剤され  
 るのが好ましく、より好ましくは、高分子量重合体成分  
 の存在下で低分子量重合体成分を重合する方法である。

【0026】また、本発明においては、必要に応じて、  
 樹脂（A）中の酸基と反応する多価金属化合物が添加さ  
 れても良い。該多価金属化合物の金属としては、例え  
 ば、Cu、Ag、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Ti、Ge、Sn、V、Cr、Mo、  
 Mn、Fe、Co、Ni等が挙げられ、中でも、アルカ  
 リ土類金属及び亜鉛族金属が好ましく、より好ましく  
 は、Mg及びZnである。

【0027】上記多価金属化合物としては、例えば、弗化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、沃化物、酸化物、水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化物、テルル化物、窒化物、硝酸塩、燐化物、ホスフィン酸塩、燐酸塩、炭酸塩、オルト珪酸塩、酢酸塩、蓚酸塩、メチル化物、エチル化物、等の低級アルキル金属化合物、などが挙げられ、好ましくは、酢酸塩及び酸化物である。

【0028】上記ビニル系共重合体に多価金属化合物を反応させる方法としては、例えば、ビニル系共重合体を溶液重合させた後、必要に応じて有機溶剤中に分散させた多価金属化合物を系内に投入し、適当な温度で反応を行う方法が挙げられ、場合により、ビニル系共重合体の重合反応を開始する前に多価金属化合物を有機溶剤と共に系内に分散させておいても良い。

【0029】更に、ビニル系共重合体を溶液重合させた後溶剤を留去して得られたビニル系共重合体に多価金属化合物を混合し、ロールミル、ニーダー、押出し機を用いて適当な温度で熔融混練しても良い。

【0030】上記多価金属化合物は、酸基を有するビニル系単量体1モルに対し、0.1～1モル使用されるのが好ましく、その反応温度は、一般に100～200℃が好ましい。

【0031】本発明において、樹脂(B)に用いられるグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸グリシジル、アクリル酸β-メチルグリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸β-メチルグリシジル、アリルグリシジールエーテル等が挙げられる。

【0032】また、上記グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体と共重合させるその他のビニル系単量体としては、例えば、前記樹脂(A)に用いられる、スチレン系単量体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、等の他、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン等が挙げられる。これ等の中でも、スチレン系単量体とアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの両方が用いられるのが好ましい。

【0033】上記樹脂(B)において、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体の合成方法としては、例えば、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合等が挙げられる。この場合、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分の含有率が少なくとも5重量%以上となるように共重合するのが好ましい。グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分の含有率が5重量%よりも少なくなると、樹脂(A)との反応が不十分で、得られるトナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。

【0034】また、樹脂(B)において、得られるトナ

ーの耐ブロッキング性を高めるためには、そのガラス転移点が40℃以上であることが好ましい。

【0035】更に、上記樹脂(A)の重量平均分子量は、50,000～500,000の範囲が好ましく、樹脂(B)の重量平均分子量は、10,000～500,000の範囲が好ましい。

【0036】本発明のトナー用樹脂組成物は、上記樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練することにより得られる。樹脂(A)と樹脂(B)との配合比は、樹脂(A)100重量部に対し、樹脂(B)が1～50重量部の範囲が好ましい。樹脂(B)が1重量部よりも少ないと、樹脂(A)との反応が不十分で、得られるトナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。一方、樹脂(B)が50重量部よりも多くなると、得られるトナーの定着性が低下したり、樹脂(A)の定着性や耐オフセット性が低下したりすることがある。

【0037】樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練する方法としては、例えば、樹脂(A)と樹脂(B)とを微粉碎し、これをリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合する方法、樹脂(A)と樹脂(B)とをロールミル、ニーダー、押出し機等を用いて、例えば、100～200℃の温度で熔融混練して冷却し、微粉碎する方法、樹脂(A)と樹脂(B)とを有機溶剤に溶解して混合した後、溶剤を留去して微粉化する方法等が挙げられる。

【0038】かくして、本発明のトナー用樹脂組成物が製造される。なお、本発明のトナー用樹脂組成物においては、本発明の目的を達成し得る範囲内で、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン等が前記ビニル系共重合体に共重合されていてもよく、これらの単量体の重合体が混合されていてもよい。

【0039】更に、本発明のトナー用樹脂組成物においては、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂等が混合されていてもよく、脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹸、パラフィン等が混合されていてもよい。

【0040】また、本発明の目的を達成し得る範囲内で、帯電制御剤としてニグロシン、スピロンブラック(保土谷化学社製)等の染料、フクロシアニン系の顔料などが添加されてもよく、着色剤としてカーボンブラック、クロムイエロー、アニリンブルー等が添加されてもよい。

【0041】更に、離けい剤として低分子量ポリエチレンやポリプロピレンワックス等が添加されたり、流動性を高めるために疎水性シリカ等が添加されてもよい。

【0042】本発明のトナー用樹脂組成物を用いて、トナーを製造する方法としては、例えば、上記樹脂(A)と樹脂(B)との微粉碎物に、カーボンブラック等の着色剤その他必要に応じて従来公知のトナー添加剤をリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合する方法、樹脂(A)と樹脂(B)とにカーボンブラック等の着色剤



を混合し、これをロールミル、ニーダー、押出し機等を用いて、例えば、100〜200℃の温度で熔融混練し、冷却して微粉碎する方法等が挙げられる。

【0043】上記熔融混練の際に、混練温度、混練時間、混練スクリュウの種類等を変更することにより、樹脂(A)と樹脂(B)との反応度合を容易に調整することが可能であり、得られるトナーの目的に合わせてトナー物性を操作することができる。かくして、本発明のトナーが製造される。

【0044】

【作用】本発明のトナー用樹脂組成物は、分子量分布において極大値が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、 $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを少なくとも含むビニル系共重合体である樹脂(A)を含有するので、得られるトナーは、従来のトナー用と同様に良好な耐オフセット性、定着性及び耐ブロッキング性を有する。

【0045】また、高分子量重合体成分の酸価が10KOHmg/g以上であり、酸基による凝集力が強くなり常温下ではその凝集力が働き、高温下では熱により凝集が解離している為と推測されるが、常温下ではガラス転移点が高く、高温下では低軟化点化し、耐ブロッキング性と定着性のバランスが非常に良好なものとなる。

【0046】更に、高分子量重合体成分の酸価を低分子量重合体成分の酸価よりも大きくすることにより、酸基による凝集力の影響を高分子量重合体成分の方に強く働かせ、本来粘度が高く定着性を阻害していた高分子量重合体成分を定着性に寄与させることができる。

【0047】加えて、本発明のトナー用樹脂組成物は、構成成分として、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体である樹脂(B)を含有しており、この樹脂(B)のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基は、上記樹脂(A)の酸基と加熱時に架橋反応を起こすため、トナーの製造過程でその架橋反応の度合の調整が可能となり、得られるトナーの目的に合わせたトナー物性を操作することができる。そのため、前記従来のトナーに比べ、耐オフセット性に優れたトナーとなる。

【0048】よって、上記の如く設計することにより、耐ブロッキング性及び耐オフセット性に優れ、広い定着温度範囲を有するトナーが得られる。

【0049】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例及び比較例を挙げることににより、本発明を更に詳細に説明する。また、単に部と示すのは、重量部を意味する。

【0050】樹脂(A)の製造例1

スチレン65部、アクリル酸n-ブチル25部、メタクリル酸10部を重合して得られた分子量極大値が100万、酸価が62KOHmg/gである共重合体35部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフ

ラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン70部、メタクリル酸メチル15部、アクリル酸n-ブチル15部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)6部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成を行った。

【0051】その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂

(A)-1を製造した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された分子量分布の極大値は、8,000と100万で重量平均分子量は18万であり、ガラス転移点は、63.4℃であった。GPCの測定条件は、カラム温度:40℃、溶媒:テトラヒドロフラン、流速:1mm/分、試料濃度:0.2%、試料の量:100μl、カラム:KF-80Mを2本及びKF-802.5(いずれもShodex社製)であった。また、ガラス転移点は、示差熱天秤(DSC)によるピークの変曲点で表した。

【0052】次に、酸価の測定方法は、試料2.0gを精秤し、メチルエチルケトン30mlにより溶解する。その溶液を1%フェノールフタレイン溶液を指示薬として、1/50N水酸化カリウム/イソプロピルアルコール溶液(KOH/IPA溶液)で滴定を行い、下記の計算式にて算出した。なお、低分子量重合体成分の酸価は、別途低分子量重合体を重合して測定したところ0であった。

【0053】《酸価計算式》

$$\text{酸価(KOHmg/g)} = \{ (1/50) \times F \times 56.11 \times (A - B) \} / M$$

F: 1/50N KOH/IPA溶液の力価

A: 溶液の滴定に要したKOH/IPA溶液量

B: 空試験(対照液のみ)の滴定に要したKOH/IPA溶液量

M: 試料重量

【0054】樹脂(A)の製造例2

スチレン70部、メタクリル酸メチル9部、アクリル酸2-エチルヘキシル20部、アクリル酸1部を重合して得られた分子量極大値が30,000、酸価が4KOHmg/gの低分子量重合体100部と、スチレン60部、メタクリル酸メチル20部、アクリル酸2-エチルヘキシル17部、アクリル酸3部を重合して得られた分子量極大値が38万、酸価が14KOHmg/gの高分子量重合体65部と酸化亜鉛1部と、トルエン200部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。

【0055】トルエンの還流が起きた状態で3時間攪拌し、その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。

この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(A)-2

を製造した。GPCによって測定された分子量分布の極大値は、30,000と38万で重量平均分子量は24万であり、ガラス転移点は、64.5℃であった。

#### 【0056】樹脂(A)の製造例3

スチレン60部、アクリル酸n-ブチル25部、アクリル酸15部を重合して得られた分子量極大値が220万、酸価が96KOHmg/gである重合体15部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン80部、アクリル酸n-ブチル20部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)10部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成した。

【0057】その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(A)-3を製造した。GPCによって測定された分子量分布の極大値は、4,000と220万で重量平均分子量は15万であり、ガラス転移点は、58.1℃であった。なお、低分子量重合体成分の酸価は、別途低分子量重合体を重合して測定したところ0であった。

【0058】ここで、上記樹脂(A)の製造例1~3における分子量分布及び酸価を表1に示す。

#### 【0059】

【表1】

樹脂 (A)		分子量分布に於ける極大値		酸価 (KOHmg/g)	
		低分子量 重合体成分	高分子量 重合体成分	低分子量 重合体成分	高分子量 重合体成分
製 造 例	1	8 0 0 0	1 0 0 万	0	6 2
	2	3 万	3 8 万	4	1 4
	3	4 0 0 0	2 2 0 万	0	9 6

#### 【0060】樹脂(B)の製造例1

トルエン100部をフラスコ内に投入し、このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン50部、アクリル酸n-ブチル10部、メタクリル酸グリシジル40部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)2部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成を行った。

【0061】その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B)-1を製造した。GPCによって測定された分子量分布の極大値は19,000で重量平均分子量は25,000であり、ガラス転移点は、52.4℃であった。

#### 【0062】樹脂(B)の製造例2

スチレン70部、メタクリル酸メチル10部、アクリル酸n-ブチル20部を重合して得られた分子量極大値が50万である重合体10部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン40部、アクリル酸グリシジル60部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)5部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成した。

【0063】その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B)-2を製造した。GPCによって測定された分子量分布の極大値は、9,000と50万で重量平均分子量は13万であり、ガラス転移点は、53.1℃であった。

#### 【0064】樹脂(B)の製造例3

トルエン100部をフラスコ内に投入し、このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン62部、アクリル酸n-ブチル20部、メタクリル酸グリシジル8部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)3部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成を行った。

【0065】その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B)-2を製造した。GPCによって測定された分子量分布の極大値は10,000で重量平均分子量は14,000であり、ガラス転移点は、54.4℃であった。

#### 【0066】実施例1

樹脂(A)-1;80部と樹脂(B)-1;20部とカーボンブラック(三菱化学社製:MA-100)4部を加え、170℃で10分間ロール混練し冷却後、粗粉碎し、更にジェットミルで微粉碎して、13~15μmの平均粒径を持ったトナーを作製した。このトナー10gを100mlのサンプルびんに取り、50℃の恒温槽中に16時間放置した後、粒子の合着の有無によって耐ブロッキング性を評価した。その結果、耐ブロッキング性は良好であった。

【0067】このトナーを用いた微粉末現像剤を、電子写真複写機(U-Bix2500:コニカ社製)の改造機に装着して定着温度範囲を測定した。その定着温度範囲は、定着用の加熱ローラーの設定温度を変えて、オフセットを発生させずに良好に定着する設定温度で示した。その結果、定着温度範囲は、160~230℃で広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

#### 50 【0068】実施例2

## 11

樹脂(A)-2;95部と樹脂(B)-2;5部とを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は160~230℃で広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

## 【0069】実施例3

樹脂(A)-3;60部と樹脂(B)-3;40部とを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は160~230℃で広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

## 【0070】実施例4

ロール混練条件を180℃で20分間に変更したこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は170~240℃で広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

## 【0071】比較例1

\*

## 【表2】

		使用樹脂(A)		使用樹脂(B)		混練条件
		番 号	用 量 (部)	番 号	用 量 (部)	
実 施 例	1	(A)-1	80	(B)-1	20	170℃、10分
	2	(A)-2	95	(B)-2	5	170℃、10分
	3	(A)-3	60	(B)-3	40	170℃、10分
	4	(A)-1	80	(B)-1	20	180℃、20分
比 較 例	1	(A)-1	100	-	-	170℃、10分
	2	-	-	(B)-2	100	170℃、10分

## 【0075】

## 【表3】

		定着温度範囲(℃)	耐ブロッキング性
実 施 例	1	160~230	良 好
	2	160~230	良 好
	3	160~230	良 好
	4	170~240	良 好
比 較 例	1	160~220	良 好
	2	150~190	良 好

## 【0076】

【発明の効果】上述の通り、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低分子量重合体成分と高分子量重合体成分とから構成されており、広い定着温度範囲での定着※

## 12

\* 樹脂(A)-1;100部のみを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は実施例1と同様に良好ではあったが、定着温度範囲が160~220℃と狭く、実施例1に比べ高温オフセット性が弱く、広い定着温度範囲を得ることはできなかった。

## 【0072】比較例2

樹脂(B)-2;100部のみを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は実施例2と同様に良好ではあったが、定着温度範囲が150~190℃と狭く、実施例2に比べ定着開始温度は低いものの高温オフセット性が弱く、広い定着温度範囲を得ることはできなかった。

【0073】ここで、実施例及び比較例における組成及び評価結果を表2及び表3にそれぞれ示す。

## 【0074】

30※が可能となった。

【0077】また、高分子量体の酸価を10KOHmg/g以上とされることにより、耐ブロッキング性と定着性のバランスが良好となり、更に、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも高くされることにより、定着温度範囲を更に広くすることが可能となった。

【0078】また、樹脂(A)中の酸基と樹脂(B)中のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基と反応し、分子量分布における高分子量域が広くなり、それにより耐オフセット性が良好なものとなった。

40 【0079】更に、トナー化の混練条件の調整により樹脂(A)と樹脂(B)との反応性の制御が可能となり目的に合わせたトナー物性とする事ができる。

【0080】従って、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低速から高速にいたる加熱ローラー定着方式の電子写真複写機に好適に使用され得る。